

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平11-512948

(43) 公表日 平成11年(1999)11月9日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

A 6 3 B 37/12

A 6 3 B 37/12

37/00

37/00

L

37/14

37/14

// C 0 9 D 123/06

C 0 9 D 123/06

175/04

175/04

審査請求 有

予備審査請求 有

(全 30 頁)

(21) 出願番号 特願平10-500800

(86) (22) 出願日 平成9年(1997)6月3日

(85) 翻訳文提出日 平成10年(1998)12月3日

(86) 国際出願番号 PCT/US 97/09588

(87) 国際公開番号 WO 97/46285

(87) 国際公開日 平成9年(1997)12月11日

(31) 優先権主張番号 08/664, 974

(32) 優先日 1996年6月3日

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(81) 指定国 EP (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, L U, MC, NL, PT, SE), AU, CA, GB, J P, NZ

(71) 出願人 アクシュネット カンパニー

アメリカ合衆国 マサチューセッツ州

02719 フェアヘヴン ブリッジ ストリート 333

(72) 発明者 ルッツ ミッチェル イー

アメリカ合衆国 マサチューセッツ州

02719 フェアヘヴン シダー ストリート 55

(74) 代理人 弁理士 中村 稔 (外6名)

(54) 【発明の名称】 フッ化ポリウレタン被覆ゴルフボール

(57) 【要約】

本発明は、コア、カパー、及びフッ化ポリウレタンを含むコーティング組成物層を含むゴルフボールに関する。本発明の新規なフッ化ポリウレタンコーティング組成物は、従来のコーティング組成物を含むゴルフボールに比べて高摩耗強さ、高衝撃強さ及び高耐候性のような種々の性質を高める。更に、請求の範囲に記載されているフッ化ポリウレタンコーティングは該ゴルフボールの表面の摩擦係数を減少させ、ゴルフクラブで打ったときの回転率の変化及び優れた洗浄特性がもたらされる。

【特許請求の範囲】

1. コア、カバー、及び前記カバーの外面の少なくとも一部に付着させたコーティング組成物層を含むゴルフボールであって、前記コーティング組成物層がフッ化ポリウレタン樹脂を含む、前記ゴルフボール。
2. 該フッ化樹脂がフッ化ポリオールと硬化剤の反応生成物を含む、請求項 1 記載のゴルフボール。
3. 前記硬化剤がイソシアネートである、請求項 2 記載のゴルフボール。
4. 該コーティング組成物層が前記フッ化ポリウレタン樹脂を少なくとも約 1 . 0 重量%含む、請求項 2 記載のゴルフボール。
5. 該コーティング組成物層が前記フッ化ポリウレタン樹脂を少なくとも約 1 0 . 0 重量%含む、請求項 2 記載のゴルフボール。
6. 該コーティング組成物層が前記フッ化ポリウレタン樹脂を少なくとも約 5 0 . 0 重量%含む、請求項 2 記載のゴルフボール。
7. 該コーティング組成物層が少なくとも 1 種の粒状材料を更に含む、請求項 1 記載のゴルフボール。
8. 該粒状材料が多数のポリ（テトラフルオロエチレン）粒子を含む、請求項 7 記載のゴルフボール。
9. 前記ポリ（テトラフルオロエチレン）粒子が前記コーティング組成物を約 38 容量%未満含む、請求項 8 記載のゴルフボール。
10. 前記粒状材料が多数の摩耗強さのある粒子を含む、請求項 7 記載のゴルフボール。
11. 前記摩耗強さのある粒子がシリカ粒子である、請求項 10 記載のゴルフボール。
12. 前記粒状材料が顔料、染料、増白剤、流動剤、スリッパ剤とマー剤、充填剤、触媒及びその混合物からなる群より選ばれる、請求項 7 記載のゴルフボール。
13. 該コーティング組成物層の厚さが約 3 . 0 ミル未満である、請求項 1 記載のゴルフボール。
14. コア；
カバー；

前記カバーの外面に付着させたプライマー材料の少なくとも1の層；及び

トップコート材料がフッ化ポリウレタン樹脂を含む、前記プライマー上に付着させた少なくとも1のトップコート層

を含む、ゴルフボール。

15. 前記プライマー材料が水系又は溶媒系ポリマーを含む、請求項14記載のゴルフボール。

16. 該プライマー層の厚さが約1.0ミル未満であり、該トップコートの厚さが約2.0ミル未満である、請求項14記載のゴルフボール。

17. 被覆ゴルフボールの製造方法であって、

コア及びカバーを含むゴルフボールを形成する工程；及び

前記カバーの外面の少なくとも一部に下記の工程によって形成されたコーティング組成物層を付着させる工程

を含む、前記方法。

(a) フッ化ポリオールを溶媒に溶解する工程；

(b) 前記ポリオールと硬化剤とを反応させて反応生成物を形成する工程；及び

(c) 該ゴルフボールの表面を該反応生成物で被覆する工程。

18. 少なくとも2種のジオールを反応させて該フッ化ポリオールを形成する工程を更に含む、請求項17記載の方法。

19. 下記の工程を更に含む、請求項17記載の方法。

(a) 該反応生成物を溶媒に溶解してコーティング溶液を形成する工程；

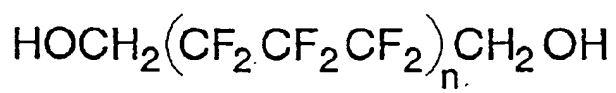
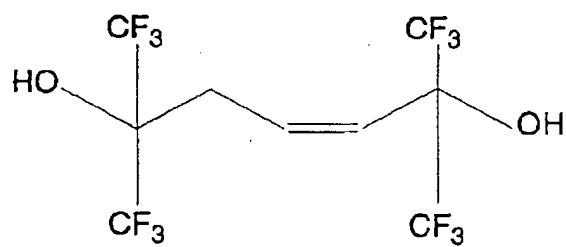
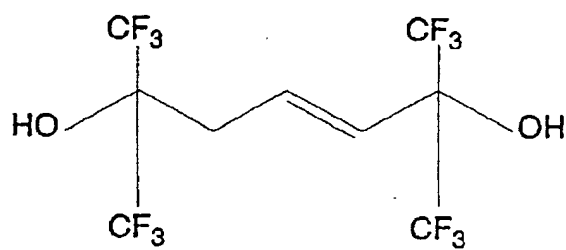
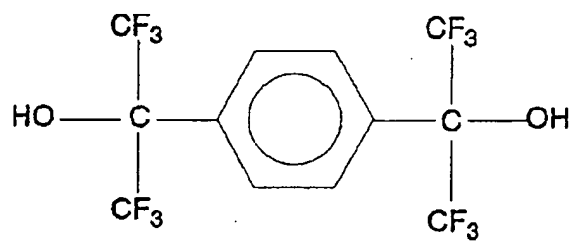
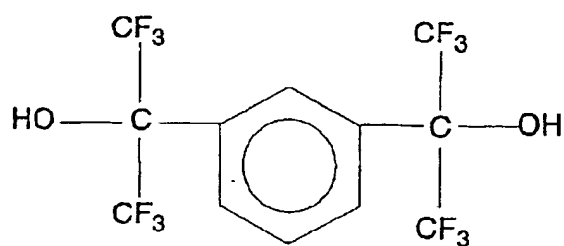
(b) 該コーティング溶液の層をゴルフボールの実質的に外面全体に付着させる工程；及び

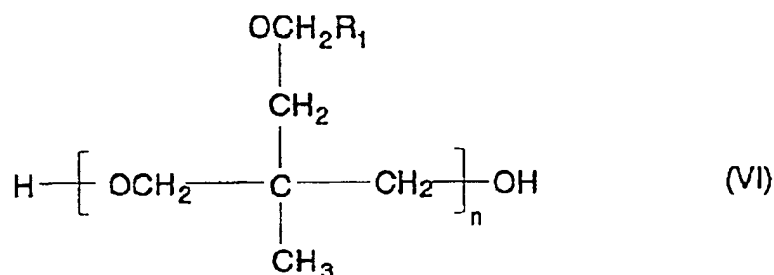
(c) 前記ゴルフボール表面上で該コーティング溶液を硬化する工程。

20. 前記ジオールが下記の化合物からなる群より選ばれる、請求項18記載の方法。

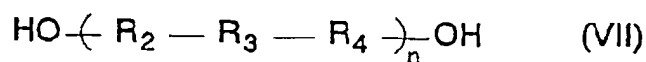
(4)

特表平 11-512948





(式中、 $\text{R}_1 = \text{C}_{2n+1}$) ; 及び



(式中、 R_2 、 R_3 及び R_4 は各々ジオールからなる群より選ばれる。但し、少なくとも1個のジオールはフッ化ジオールである。)

21. 該溶媒がメチルイソブチルケトン、メチルアミルケトン、メチルイソアミルケトン又は酢酸 n -ブチルとキシレンの混合物からなる群より選ばれる、請求項17記載の方法。

22. 該方法が硬化剤としてイソシアネートを選ぶ工程を更に含む、請求項17記載の方法。

23. 該反応生成物に粒状材料を添加してその混合物を形成する工程及び該混合物を前記溶媒に溶解して前記ボール表面上に付着させる工程を更に含む、請求項17記載の方法。

24. 前記粒状材料をポリ(テトラフルオロエチレン)粒子、摩耗強さのある粒子、顔料、染料、増白剤、流動剤、スリッパ剤とマー剤、充填剤、触媒及びその混合物からなる群より選ぶ工程を更に含む、請求項23記載の方法。

25. 該ゴルフボールの外面上にプライマー層を付着させる工程及び該プライマー層の少なくとも一部に該コーティング組成物層を付着させる工程を更に含む、請求項17記載の方法。

26. 前記反応生成物が約1:1のOH:NCO官能性比を含む、請求項17記載の方法。

27. コア及びカバーを含み、前記カバーの外面上に付着したコーティング組成物層を有するゴルフボールであって、前記コーティング組成物層が下記の工程を含む方法によって形成された、前記ゴルフボール。

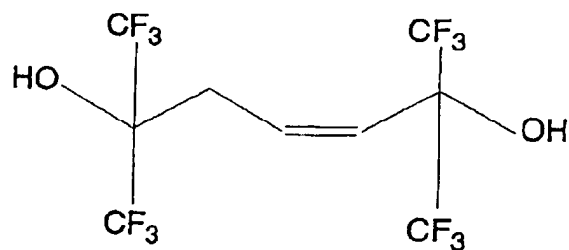
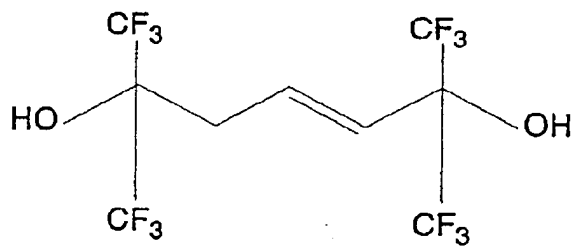
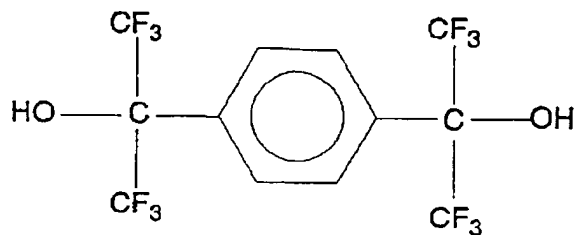
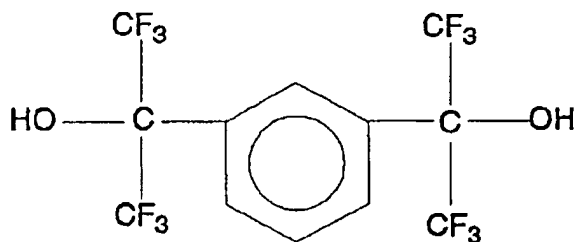
(a) フッ化ポリオールを溶媒に溶解する工程;

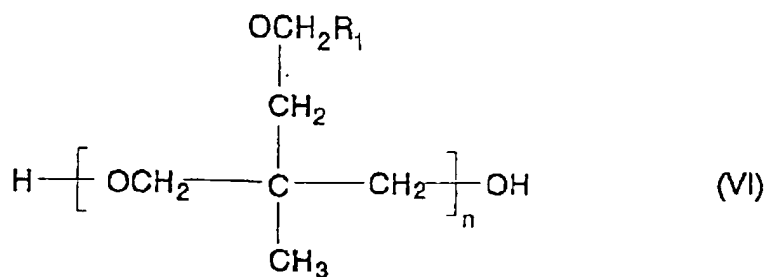
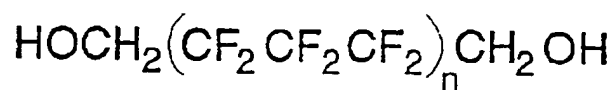
(b) 前記ポリオールと硬化剤とを反応させて反応生成物を形成する工程；及び

(c) 該ゴルフボールの表面を該反応生成物で被覆する工程。

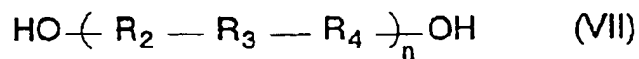
28. 該フッ化ポリオールが少なくとも2種のジオールを反応させることにより形成される、請求項27記載のゴルフボール。

29. 前記フッ化ジオールが下記の化合物からなる群より選ばれる、請求項28記載のゴルフボール。





(式中、 $\text{R}_1 = \text{C}_{2n+1}$) ; 及び



(式中、 R_2 、 R_3 及び R_4 は各々ジオールからなる群より選ばれる。但し、少なくとも1個のジオールはフッ化ジオールである。)

30. 該硬化剤がイソシアネートである、請求項27記載のゴルフボール。

【発明の詳細な説明】

フッ化ポリウレタン被覆ゴルフボール

発明の分野

本発明は、一般的には、フッ化ポリウレタンを含む、ゴルフボールに使用するためのコーティングに関する。請求の範囲に記載されている被覆した物体は、そのボールに対して高摩耗強さ、高衝撃強さ及び高耐候性のような種々の望ましい性質を有する。更に、該コーティングは、被覆した表面の摩擦係数を減少させる。

発明の背景

現在のゴルフボールは、ワンピース・ボール、ツーピース・ボール及びスリーピース・ボール（糸巻きボールとしても知られる）として分類されている。ワンピース・ボールは、均質な材料塊から成形され、表面にディンプルパターンが施されている。ツーピース・ボールは、固体コアの周りにカバーを成形することによりつくられる。スリーピース・ボール又は糸巻きボールは、糸巻きコアの回りにカバーを成形することによりつくられる。そのコアは、典型的にはゴムでつくられ、固体、半固体又は液体センターをもつものがある。糸巻きコアは、固体、半固体又は液体センターの周りに弾性材料の長い糸を巻きつけることにより作製される。その後、糸巻きコアはカバー材料で包まれる。ゴルフボール技術の最近の傾向は、2以上のコア層、2以上のカバー層又は複数のコア層と複数のカバー層の双方を含むボールのような多成分ゴルフボールの開発にある。

現在利用できるゴルフボールのカバーは、典型的には、バラタ、ポリウレタン及びSURLYN®や IOTEK®のようなアイオノマー樹脂のような種々の材料からゴルフボールの所望の性能の特性に依存してつくられる。ゴルフボールカバーをつくるのに従来用いられた最も軟らかい材料の1つはバラタであり、イソプレンの1,4鎖ポリマーのトランス形である。長い間、バラタはほとんどのゴルフボールの標準カバー材料であった。カバーの軟らかさはプレーヤーがボール方向や距離を、特に短いアプローチショットで正確にコントロールするのに十分な回転率

を得ることを可能にすることから、バラタカバーボールはプロフェッショナルや

進歩したアマチュアプレーヤーに好まれる。しかしながら、その軟らかさのためにバラタは“ミスヒット”ショットから生じるカバーに対する切り傷又は他の損傷を受けやすい。

従って、アイオノマー樹脂、例えば、SURLYN®のような硬い耐久性のあるカバー材料が開発され、バラタボールより耐久性は高いが回転や感触が悪い。アイオノマー樹脂は、通常はエチレンのようなオレフィンと、アクリル酸又はメタクリル酸又はマレイン酸のような不飽和カルボン酸の金属塩のイオンコポリマーである。そのコポリマー内の酸性基の一部を中和するためにリチウム、亜鉛又はナトリウムのような金属イオンが含まれる。結果としてゴルフボールカバーとして使用するのに適切な熱可塑性エラストマーが生じる。回転や感触のようなゴルフボールの性能特性を改善するために、アイオノマー製造過程でアクリル酸n-ブチルのような種々の軟化コモノマーがよく添加される。更に、1990年代の始めに低モジュラスSURLYN®アイオノマーが提案され、引き続きその材料でつくられたゴルフボールに更に回転を与えかつバラタ様感触の改善を与えるために用いられた。

ゴルフボールは様々な色で供給される。普通は白であるが、黄、オレンジやピンクを含むほとんど所望の色で製造される。色は、塗料層がボールの外面に被覆されるか直接カバー組成物に色素を混合することにより与えられる。典型的には、塗装したボールにおいては塗料の第1層又はプライマー層に続いて第2の、即ち、仕上げコート又は層が被覆される。ボールが着色された後、商標、ロゴ、確認番号、モデル名及び／又はモデル番号のような確認印がボールにスタンプされる。

ゴルフボールが日光、極端な温度範囲、及び水に浸かること、好ましくは長時間浸かるような様々な気象条件に耐えることができることは重要なことである。更に、ゴルフボールの表面は、クラブでインパクトされる度に屈曲し、結果としてカバーが損傷せずに反復応力に耐えることができないなければならない。更に、特にレクリエーションプレーヤーにおいては、ゴルフボールは誤ったショットの結果としてコンクリート、アスファルト、れんが、石等の多くの硬い摩耗させる面を打つことになりやすく、その衝撃強さや摩耗強さは他の重要な特徴である。

美的欠損がゴルフボールの品質の一般認識上否定的な影響を与えるように、ゴルフボールが塗料層の剥離又はチッピングに対して耐性があることはゴルフボール製造業者にとって望ましいことであることは当然である。同様に、ゴルフボール製造業者は、プレーする人々がボールのブランドを確認する商標、ロゴ又は他の確認印の全部又は一部が消えることを防止することを好む。

従来は、コーティング組成物は、ボール、確認印や塗料層を保護するためにかつ高光沢とミラー様表面が生じることによる楽しい外観をボールに加えるためにボール表面に被覆されるものである。典型的には、そのようなコーティングは透明なプライマーコートや透明なトップコートを含むが、ある種の用途に対しては単一のコーティング組成物層で十分である。

本明細書に用いられる“コーティング組成物”という用語は、透明であり、被覆面に光沢のある又は光った外観を与え、かつ多少の保護と耐久性を与えるゴルフボールの外面に被覆されたコーティングを意味する。コーティング組成物は、通常は、着色せず、透明である。しかしながら、少量の染料、顔料や増白剤を含むことができる。上記の種類のゴルフボールにおいては、様々な確認印はカバー、第1コート又はコーティング組成物に適用される。

保護コーティング組成物の材料は、ゴルフボール技術において周知である。一般的には、ウレタン、ウレタンハイブリッド、ポリエステル及びアクリル樹脂からなる。特に、保護コーティング組成物材料として硬化ポリウレタントップコートが最も広く用いられている。典型的な2パックポリウレタンコーティングとしては、ポリオールとジイソシアネートの別々のパッケージが含まれ、一緒に混合して熱硬化コーティング組成物を得る。従来は、溶媒系又は他のポリマーのようなプライマー層は接着を容易にし、仕上げコートがゴルフボールに加えられる前に表面の粗さを平滑にするように被覆される。

上記の従来のポリウレタンコーティング組成物は多少の摩耗強さと衝撃強さ、及びウエザリングに対する保護を与えるが、既存の装置と技術を用いて使用するための、性質を改善したコーティング組成物層を形成するのに有効な組成物が依然として求められている。

発明の要約

そこで、請求の範囲に記載されているフッ化ポリウレタンコーティング組成物が従来のポリウレタンコーティング組成物に比べてゴルフボールに対して摩耗特性が改善されかつ美的外観が高められることを発見した。更に、請求の範囲に記載されているフッ化ポリウレタンコーティング組成物が被覆表面の摩擦係数を減少し得ることを発見した。摩擦係数の減少によりボールをゴルフクラブで打つときのボールの回転率が変化する。更に、表面エネルギーの小さいコーティングにより優れた洗浄特性をもつボールが得られる。

本発明は、最初の実施態様においては、ゴルフボールに被覆するための保護コーティング組成物においてフッ化樹脂の新規な使用に関する。

従って、本発明は、高摩耗強さと高衝撃強さ、高耐候性、及びそのコーティングをもつゴルフボールの表面が低摩擦係数を示す、ゴルフボールに被覆するために適応させた保護コーティング組成物層に関する。

本発明は、また、多数のポリ（テトラフルオロエチレン）粒子が分散したフッ化ポリウレタンコーティング組成物に関する。

他の実施態様においては、本発明は、コア、カバー、及び前記カバーの外面の少なくとも一部のコーティング組成物層を含むゴルフボールであって、該コーティング組成物層がフッ化ポリオールと硬化剤、好ましくはイソシアネートの反応生成物から構成されるフッ化ポリウレタンコーティング組成物を含む、前記ゴルフボールに関する。

本発明は、また、少なくとも２種のジオールの双方がフッ化されているか又は一方がフッ化され他方がフッ化されていないジオールを反応させてフッ化ポリオールを形成する工程、任意により該フッ化ポリオールを溶媒に分散させる工程、該ポリオール／溶媒混合液又はニートポリオールに硬化剤を添加する工程、該ポリオール／溶媒／硬化剤混合液又はニートポリオール／硬化剤混合液をゴルフボールの外面に付着させる工程及び該混合液を硬化してフッ化ポリウレタンを形成する工程を含む方法により形成したフッ化ポリウレタンコーティング組成物を含むコーティング組成物層を有するゴルフボールの製造方法に関する。

本発明は、また、フッ化ポリウレタンを含むコーティング組成物層を有するゴ

ルフボールであって、該フッ化ポリウレタンが少なくとも2種のジオールの双方がフッ化されているか又は一方がフッ化され他方がフッ化されていないジオールを反応させてフッ化ポリオールを形成し、任意により該フッ化ポリオールを溶媒に分散させ、該ポリオール／溶媒混合液又はニートポリオールに硬化剤を添加し、該ポリオール／溶媒／硬化剤混合液又はニートポリオール／硬化剤混合液をゴルフボールの外面に付着させ、該混合液を硬化してフッ化ポリウレタンを形成することにより生成される、前記ゴルフボールに関する。

発明の詳細な説明

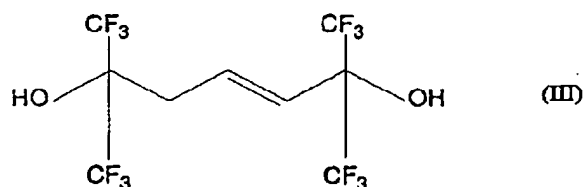
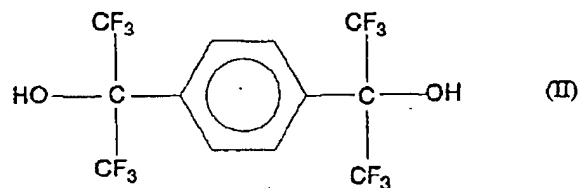
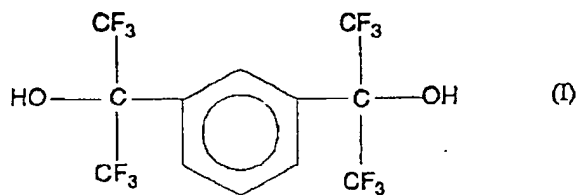
本発明は、実施態様においては、コア、カバー、及び該カバー上に付着させたコーティング組成物層を含むゴルフボールであって、該コーティング組成物層が重合したフッ化化合物を含む、前記ゴルフボールに関する。本発明の好ましいフッ化ポリウレタンコーティング組成物により、従来のポリウレタンコーティング組成物で被覆したものに比べてかかるコーティングを用いたゴルフボールに対して下記の多くの性質が高められる。

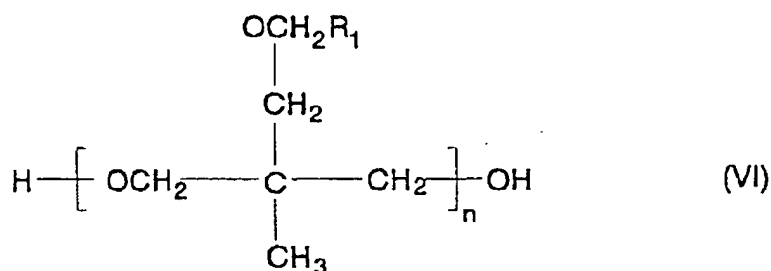
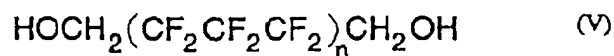
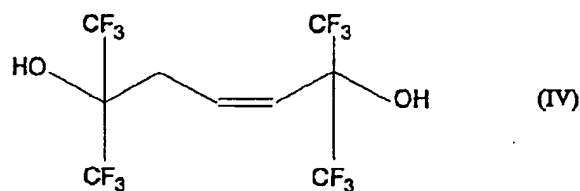
本発明を単一の理論に限定しなければ、本フッ化ポリウレタンコーティング組成物の所望の性質はその化合物の化学構造内にフッ素原子が存在する結果であると考えられる。即ち、フッ化ポリウレタンのようなフルオロポリウレタンの炭素－炭素骨格は、フッ素がその骨格に結合した場合に強化される。例えば、ペルフルオロエタンの炭素－炭素結合エネルギーは、エタンの368kJ/モルに比べて406kJ/モルである。更に、フッ化されていない類縁体に比べて、フッ素を含有するポリマーは平衡水分吸収が少なく、誘電率が小さく、かつ屈折率が小さい。同様に、フルオロポリウレタンは、優れた熱安定性と酸化作用に対する抵抗を示す。更に、フッ化ポリマーは表面エネルギーが小さい。従って、化学構造内のフッ素の存在の結果として、本発明に用いられるフッ化ポリウレタンコーティング組成物は、従来のポリウレタンコーティング組成物に比べて摩擦係数が小さく、水分吸収が少なく、摩耗強さが高く、屈折率が小さく、洗浄性が容易であり、化学的不活性が高い。

本発明に用いられるフッ化ポリウレタンコーティング組成物は、フッ化ポリオ

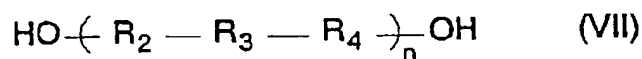
ールと硬化剤の反応又は当業者に既知の他の方法によって生成される。当業者に容易に明らかであるように、種々のフッ化ポリオールが硬化剤との反応に選ばれる。そのフッ化ポリオールは種々のフッ化ジオールから誘導される。芳香族ジオール、不飽和ジオール及び脂肪族ジオールのような実質的にフッ化されたジオールがボール用コーティングとして本発明に用いられるフッ化ポリオールを製造するために用いられる。硬化剤については、ウレタンを硬化する技術において既知の硬化剤が用いられ、このために好ましい種類の硬化剤はイソシアネートである。

本発明の好適実施態様においては、本発明の被覆ボールを形成するのに用いられるフッ化ポリオールを形成するためには下記の化学構造を有するジオールが好ましい。





(式中、 $\text{R}_1 = \text{C}_{2n+1}$) ; 及び



(式中、 R_2 、 R_3 及び R_4 は各々ジオールからなる群より選ばれる。但し、少なくとも 1 個のジオールはフッ化ジオールである。)

当業者が直ちに認識するように、当該技術において既知のジオールを更に含んでも含まなくてもこれらのジオールの混合物が本発明の被覆物体を形成するのに用いられることは当然のことである。

本発明の好適実施態様においては、更に、上記ジオール 1 と 2 の混合物と等モル量のジオール 5 又はジオール 7 又はジオール 3 と 4 の混合物とをエピクロロヒドリンと過剰量の水酸化ナトリウムと共に少量の水を含むアセトン溶液中で還流することによりフッ化ポリオールが合成される。反応はガスクロマトグラフィー

によってモニターされ、出発ジオールが消失するとすぐに還流が止められる。得

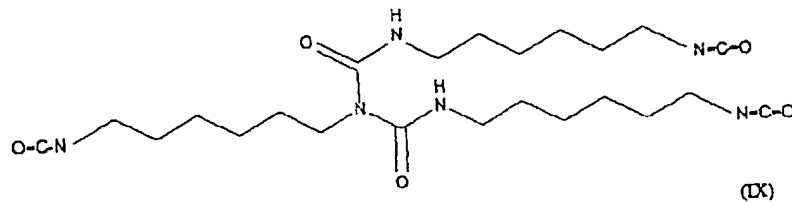
られたポリオールは塩基を除くまで水洗されてから120℃で乾燥され、薄黄色の固形物を87～97%の収率で生成する。

有機合成技術において、ある化合物を調製するために多くの異なる合成プロトコルが用いられることは当業者に認識される。即ち、本発明に用いられるフッ化ポリオールは、熟練した有機化学者に既知の種々の合成経路によって合成される。異なる経路は、高価な試薬の多少、分離又は精製操作の難易、端的又はやっかいなスケールアップ、及び収率の高低を含むことがある。熟練化学者は、合成戦略の相対する特性をどのように釣り合わせるかを十分に知っている。従って、本発明に用いられるフッ化ポリオールは、フッ化ポリオールを得る任意の合成戦略が用いられるように合成戦略の選択によって制限されない。

市販されている適切なフッ化ポリオールの一例は、ガンコープアレオジェット (GanCorp Areojet)、サクラメント、カナダから商品名Poly-FOXとして販売されている物質である。

フッ化ポリオールは、本発明に用いられるフッ化ポリウレタンコーティング組成物を形成するために硬化剤と反応させる。フッ化ポリオールは、硬化剤と反応させる前に適切な溶媒に溶解することが好ましい。当該技術において既知のウレタングレードの溶媒が用いられる。好ましい溶媒の例としては、メチル、イソブチルケトン、メチルアミルケトン、メチルイソアミルケトン又は酢酸n-ブチルとキシレンの混合物、又はその混合物が挙げられる。

当該技術において周知である、ウレタンを硬化するのに用いられる慣用の物質が用いられる。このためにはイソシアネートが好ましい。本発明のフッ化ポリウレタンを形成する特に好ましい方法においては、得られたコーティングのウエザリングや化学作用に対する抵抗を最大にするために硬化剤としてヘキサメチレンジイソシアネート(HMDI)のビウレット3量体が用いられる。ヘキサメチレンジイソシアネートの好ましいビウレット8の化学構造を下記に示す。



所望により、触媒物質、即ちポリオール硬化を触媒するために用いられる。慣用の触媒物質が用いられる。好ましい触媒物質の一例は、ジブチルチン・ジラウレート (DBTDL) である。

本明細書に記載される方法で製造したフッ化ポリウレタンは、適切な溶媒に溶解されてゴルフボールの表面への被覆を容易にする。上で開示されたような当該技術において既知のウレタングレードの溶媒が本発明において用いられる。

フッ化ポリウレタン化合物は、被覆ゴルフボールの表面の性質を望ましく変化させる量で用いられる。特に、フッ化ポリウレタン化合物は、摩耗強さ、衝撃強さ及び耐候性を高めるのに十分な量で存在しなければならない。所望により、摩擦係数の減少を与えるのに十分な量が用いられる。

従って、硬化したコーティング組成物は、フッ化ポリウレタンを約1～約100重量%含む。硬化したコーティング組成物は、フッ化ポリウレタンを好ましくは約10～約100重量%含む。硬化したコーティング組成物は、最も好ましくはフッ化ポリウレタンを少なくとも約50～約100%含む。硬化したコーティング組成物の残量は、好ましくは慣用の、即ち、フッ化されていないポリウレタンを含む。当該技術において既知のポリウレタンが用いられる。ポリウレタンは、ポリウレタンプレポリマーと硬化剤間の反応によって生じる。ポリウレタンプレポリマーは、ポリオールとポリイソシアネート間の反応の生成物とすることができる。ポリアミン、グリコール及びジオールのような硬化剤がポリマーを硬化するために用いられる。触媒は、硬化剤とポリウレタンプレポリマー間の反応を促進するために用いられる。

普通は、熱硬化性と熱可塑性の2つのカテゴリーのポリウレタンが市販されている。熱硬化性ポリウレタンは、基質上で架橋することにより硬化される。一方、熱可塑性ポリウレタンは、イソシアネートとポリオール又は溶媒に分散したアミンを前反応させ、乾燥により硬化する。熱可塑性及び熱硬化性ウレタンを製造

するために可能な前駆物質としては、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)又は3,3'-ジメチル-4,4'-ビフェニレンジイソシアネート(TDI)、

1,4-ブタンジオールのようなジオールで硬化したポリオールが含まれるがこれらに限定されない。特に、熱硬化性ポリウレタンは、2,4-トルエンジイソシアネート(TDI)又はメチレンビス-(4-シクロヘキシルイソシアネート)(HMDI)のようなポリイソシアネート、とメチレンジアニリン(MDA)のようなポリアミンで硬化されるポリオール、又はトリメチロールプロパンのような三官能グリコール、又はN,N,N',N'-テトラキス(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミンのような四官能グリコールから製造される。

慣用のポリエーテルポリオールとしては、ポリテトラメチレンエーテルグリコール；ポリ(オキシプロピレン)グリコール；及びポリブタジエングリコールが含まれる。慣用のポリエステルポリオールとしては、ポリエチレンアジペートグリコール；ポリエチレンプロピレンアジペートグリコール；及びポリブチレンアジペートグリコールが含まれる。慣用のポリラクトンポリオールとしては、ジエチレングリコール開始カプロラクトン；1,4-ブタンジオール開始カプロラクトン；トリメチロールプロパン開始カプロラクトン；及びネオペンチルグリコール開始カプロラクトンが含まれる。好ましいポリオールは、ポリテトラメチレンエーテルグリコール；ポリエチレンアジペートグリコール；ポリブチレンアジペートグリコール；及びジエチレングリコール開始カプロラクトンである。

適切な硬化剤としては、3,5-ジメチルチオ-2,4-トルエンジアミン；3,5-ジメチルチオ-2,6-トルエンジアミン；N,N'-ジアルキルジアミノジフェニルメタン；トリメチレン-グリコール-ジ-p-アミノベンゾエート；ポリテトラメチレンオキシド-ジ-p-アミノベンゾエートからなる緩慢に反応するポリアミン群；又は二官能グリコール；及びその混合物が含まれる。3,5-ジメチルチオ-2,4-トルエンジアミンと3,5-ジメチルチオ-2,6-トルエンジアミ

ンは異性体であり、エチル社から商品名ETHACURE® 300 として販売されている。

トリメチレングリコールジ-*p*-アミノベンゾエートは、商品名POLACURE 740 Mとして販売され、ポリテトラメチレンオキシドジ-*p*-アミノベンゾエートはポラロイド社から商品名POLAMINESとして販売されている。N,N'-ジアルキルジアミノジフェニルメタンは、UOP から商品名 UNILINK®として販売されている。好ましいグリコールは、PTMEG、ポリ（テトラメチレンエーテル）グリ

コールである。

適切な二官能グリコールは、1,4-ブタンジオール；1,3-ブタンジオール；2,3-ブタンジオール；2,3-ジメチル-2,3-ブタンジオール；ジプロピレングリコール；及びエチレングリコールである。二官能グリコールは本質的に緩慢に反応する硬化剤である。

従って、慣用のポリウレタンは、多くの市販されている芳香族、脂肪族及び環状脂肪族イソシアネート、ジイソシアネート及びポリイソシアネートのいずれかから製造される。

フッ化ポリウレタンは、混合比約1:1(OH:NCO)を含むコーティング溶液から形成される。しかしながら、過剰量の硬化剤、即ち、NCOを有することが好ましい。更に、コーティング溶液は、溶媒を約65～約80容量%含むことができる。コーティング溶液は、溶媒を好ましくは約10～65%含む。

上記成分のほかに、物質の表面の性質を変化させるために種々の粒状材料がコーティング組成物に添加されてもよい。顔料、染料、増白剤、流動剤、スリップ剤及びマー剤、充填剤、触媒、その混合物等のコーティング組成物技術において慣用的に用いられる粒状材料が用いられる。例えば、TiO₂は、乳白剤又は隠蔽顔料として含まれる。もしくは或いは更に、シリカ粒子のような硬い摩耗強さのある粒状材料がコーティング組成物の摩耗強さを高めるために本コーティング組成物に添加される。

更に、本フッ化ポリウレタン組成物の低表面エネルギーのために低表面張力粒状材料が含まれる。特に、本発明のフッ化ポリウレタン組成物の表面エネルギーは、商品名Teflon®として市販されているポリ（テトラフルオロエチレン）に匹

敵する。従って、請求の範囲に記載されている物体をコーティングするのに用いられる組成物の耐久性やウエザリング特性、洗浄特性や表面摩擦減少特性を高めるために多数のポリ（テトラフルオロエチレン）粒子が組成物に混合される。

ポリ（テトラフルオロエチレン）粒子の全容量％は、連続膜をもつように約38％を超えないことが好ましいが粒子のサイズに依存する。ポリ（テトラフルオロエチレン）粒子の重量％が樹脂の約2～約30容量％であることが更に好ましい。ポリ（テトラフルオロエチレン）粒子の全量は、樹脂の約24％である。

本発明のフッ化ポリウレタンコーティング組成物は、バラタ、SURLYN®、IOTEK®、ポリオレフィン、ポリウレタン等の任意の種類のゴルフボールカバー材料に被覆される。コーティングは、場合によっては溶媒に分散した、フッ化ポリオールと硬化剤の反応生成物を含むコーティング溶液をゴルフボールのカバー上に付着させることにより形成される。コーティング溶液は、噴霧法、浸漬法、スピン法、静電法又はフローコーティング法のようなゴルフボールコーティング技術において用いられる慣用の被覆法によって付着される。コーティング溶液は、ゴルフボールカバーの外面全体に様な厚さの層を形成するように被覆されなければならない。次に、コーティング溶液を硬化してフッ化ポリウレタンを形成する。

他の実施態様においては、本発明は、コア、カバー、コーティング組成物層及び少なくとも1のプライマー層を含むゴルフボールであって、該プライマー層が該カバーとコーティング組成物層間に配置され、該コーティング組成物層が最も外側の層でありかつフッ化ポリウレタンを含む、前記ゴルフボールに関する。プライマー層は、コーティング組成物層の基質への接着を促進し、ボール表面上の粗い面を平滑にし、よってゴルフボールの外観及び一般的な耐久性を高める。プライマー層とコーティング組成物層は共に様な厚さで被覆されなければならない。

ゴルフボール用コーティング組成物と共に慣用的に用いられる多くのプライマーは、本発明に用いられるフッ化ポリウレタンコーティングと共に用いられるように企図される。好ましくは、本発明のプライマー層は、水を媒介にしたエポキ

シ/アクリル/ウレタン樹脂系のような水系である。しかしながら、溶媒系プライマー系も本発明に用いられる。プライマー層が用いられる場合、フッ化ポリオールを含むコーティング組成物の溶液の被覆前に薄層が付着されることが好ましい。プライマー層は、一様な厚さの層を生じるような方法で被覆される。プライマー層の粘度及び固形分含量は、ボールへの被覆を容易にするために水又は既知の溶媒のような適切な溶媒の添加により調整される。プライマー層は、噴霧法、浸漬法、スピン法、静電法又はフローコーティング法のようなゴルフボールコーティング技術において用いられる慣用の被覆法によって付着される。プライマー

層は、ウェットオンウェットプライマー系が用いられない限り、フッ化ポリオールを付着させる前に粘着しなくなるまで風乾しなければならない。用いられる材料、例えば、ゴルフボールカバーに用いられる物質に依存して、1を超えるプライマー層が必要とされる。例えば、ウレタン又はバラタカバーを有するゴルフボールには2層のプライマーが必要である。

コーティング組成物層と任意のプライマーコート層の好ましい厚さは、被覆すべき材料の種類に依存して変動する。それにもかかわらず、本発明のコーティング組成物層の硬化した厚さは、約0.01～約3.0ミルでなければならない。本発明のコーティング組成物の硬化した厚さは、好ましくは約2.0ミル未満である。

プライマー層が本発明に用いられる場合、約0.01～約1ミルの厚さでなければならない。本明細書に開示される厚さは全て各層の乾燥膜厚を意味する。好ましくは、プライマー層の厚さは約1.0ミル未満であり、コーティング組成物の厚さは約2.0ミル未満である。

上記のように、本明細書に記載されるフッ化ポリウレタン組成物を含む保護コーティング組成物層を有するゴルフボールは、外面の摩擦係数が減少する。従って、本明細書に教示されるコーティング組成物層を有するゴルフボールは、非常に小さい表面エネルギーを有する“よく滑る”又は“滑りやすい”外面をもつものとして特徴づけられる。外部層のこのよく滑る又は滑りやすい特性は、ボールに少なくとも2つの有益な性質を与える。1)ボールを洗浄しやすくする；及び2)ボールをゴルフクラブで打つときにボールに与えられる回転率を変化させること

ができる。

特に、請求の範囲に記載されているフッ化ポリウレタンコーティング組成物層を有するゴルフボールは、相対的に低表面エネルギーであるために優れた洗浄能があり、土壌、砂及び他の物質のボールの表面に付着する能力を低下させる。同様に、ボールの表面に付着してしまう土壌又は他の物質が従来のポリウレタンコーティングに比べて除去されやすい。

更に、フッ化されていないポリウレタンコーティングをもつボールに比べて表面の摩擦係数が相対的に小さいので、本発明に従って形成されたゴルフボールは従来の保護コーティングを有するボールに比べて回転率を変化させる。その低摩

擦係数のために請求の範囲に記載されているボールの表面が相対的に“滑りやすい”ことから、そのボールをゴルフクラブで打つときにゴルフボールの表面に接触するクラブの面は従来のボールを打つときに生じるものに比べて摩擦が小さい。従って、ボール表面とクラブ面とのインパクト時に、クラブがボール外面を移動するので従来のボールの表面を打つときより抵抗が小さいことからゴルフボールに低回転が与えられる。クラブ面に被覆されたコーティングの効果も同様に説明されなければならない。従って、本発明のコーティング組成物は、ゴルフボールの回転特性を変えるように用いられる。

請求の範囲に記載されているコーティング組成物の利点は、更に、フッ化ポリウレタンの水分吸収特性により生じる。従来のポリウレタンコーティング組成物を含むゴルフボールは、周囲の大気中の条件に曝された後に水分を吸収することが既知であり、結果としてクラブで打ったときのボールの速度が低下する。その速度の低下は、一般的には、クラブで打ったときにボールが飛ぶ距離全体の減少に比例する。しかしながら、水分吸収特性が小さいことから、本フッ化ポリウレタンコーティング組成物は優れた蒸気バリアを生じ、ゴルフボールのコアへの水分の吸収が減少する。従って、外面に被覆された本フッ化ポリウレタンコーティング組成物は、従来のゴルフボールに比べて初速度、よって、距離全体を良好に維持する。

同様に、熱安定性及び紫外線安定性が高められた結果として、本発明で用いら

れるコーティング組成物は高温及び／又は紫外線照射に曝露されることによる分解に抵抗する。従来のゴルフボールのコーティング組成物は、高温に長時間曝された後に分解する。その分解は、通常は透明又は白のコーティング組成物の黄変によって現れ、美的に魅力がなくかつゴルフボールの品質全体の一般認識に否定的な影響を与える。しかしながら、熱安定性及び紫外線安定性が優れていることから本フッ化ポリウレタンコーティング組成物は黄変によって証明される望ましくない分解を防止するのを援助する。

下記の実施例は、本発明のフッ化ポリウレタンコーティング組成物のバッチ処方の代表例である。しかしながら、本実施例は例示のためにのみ示され、本発明を個々の開示に限定するものではないことは理解されなければならない。

実施例 1

PTFE着色フルオロポリスチレンコーティング組成物

	<u>コーティング溶液 容量%</u>
ポリ（テトラフルオロエチレン）	13.15
二酸化チタン	2.99
フルオロポリオール樹脂	16.38
メチルイソブチルケトン	48.59
ジブチルチン・ジラウレート溶液	0.79
ヘキサメチレンジイソシアネート溶液のビウレット	18.10

【手続補正書】

【提出日】1998年12月15日

【補正内容】

請求の範囲

1. コア、カバー、及び前記カバーの外面の少なくとも一部に付着させたコーティング組成物層を含むゴルフボールであって、前記コーティング組成物層がフッ化ポリウレタン樹脂、及び多数のポリ（テトラフルオロエチレン）粒子を含む粒状材料を含む、前記ゴルフボール。
2. 該フッ化樹脂がフッ化ポリオールと硬化剤の反応生成物を含む、請求項1記載のゴルフボール。
3. 前記硬化剤がイソシアネートである、請求項2記載のゴルフボール。
4. 該コーティング組成物層が前記フッ化ポリウレタン樹脂を少なくとも約1.0重量%含む、請求項2記載のゴルフボール。
5. 該コーティング組成物層が前記フッ化ポリウレタン樹脂を少なくとも約10.0重量%含む、請求項2記載のゴルフボール。
6. 該コーティング組成物層が前記フッ化ポリウレタン樹脂を少なくとも約50.0重量%含む、請求項2記載のゴルフボール。
7. 前記ポリ（テトラフルオロエチレン）粒子が前記コーティング組成物を約2～約30容量%含む、請求項1記載のゴルフボール。
8. 前記ポリ（テトラフルオロエチレン）粒子が前記コーティング組成物を約24容量%含む、請求項1記載のゴルフボール。
9. 前記ポリ（テトラフルオロエチレン）粒子が前記コーティング組成物を約38容量%未満含む、請求項1記載のゴルフボール。
10. 該コーティング組成物層の厚さが約3.0ミル未満である、請求項1記載のゴルフボール。
11. コア及びカバーを含み、前記カバーの外面上に付着したコーティング組成物層を有するゴルフボールであって、前記コーティング組成物層が下記の工程を含む方法によって形成された、前記ゴルフボール。
 - (a) フッ化ポリオールを溶媒に溶解する工程；

(b) 前記ポリオールとポリイソシアネートとを反応させてウレタン反応生成物を形成する工程；

(c) 多数のポリ（テトラフルオロエチレン）粒子を含む粒状材料を上記反応生成物に添加する工程；及び

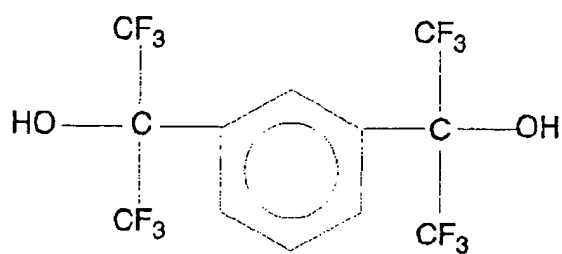
(d) 上記反応生成物を上記ゴルフボールの表面に塗布する工程。

12. 該フッ化ポリオールが少なくとも2種のジオールと付加的な反応物とを反応させることにより形成される、請求項11記載のゴルフボール。

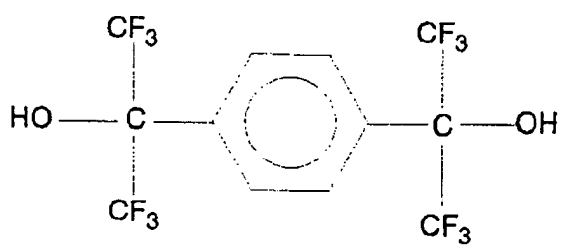
13. 前記ジオールが下記の化合物からなる群より選ばれる、請求項12記載のゴルフボール。

(25)

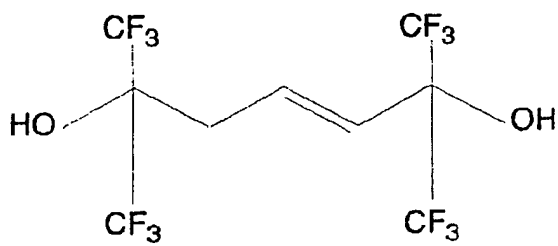
特表平 1 1 - 5 1 2 9 4 8



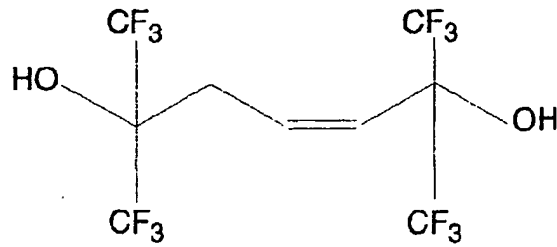
(I)



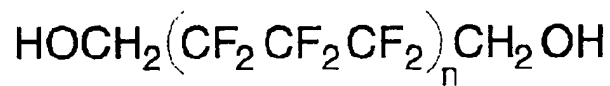
(II)



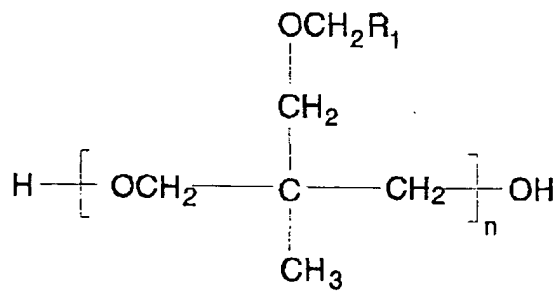
(III)



(IV)



(V)

(式中、 $n \geq 1$) 及び

(VI)

(式中、 $\text{R}_1 = \text{C}_{2n+1}$ 、及び $n \geq 1$)

14. コア；

カバー；

前記カバーの外面に付着させたプライマー材料の少なくとも 1 の層；及び

トップコート材料がフッ化ポリウレタン樹脂、及び多数のポリ（テトラフルオロエチレン）粒子を含む粒状材料を含む、前記プライマー上に付着させた少なくとも 1 のトップコート層を含む、ゴルフボール。

15. 前記プライマー材料が水系又は溶媒系ポリマーを含む、請求項14記載のゴルフ

ボール。

16. 該プライマー層の厚さが約 1.0 ミル未満であり、該トップコートの厚さが

約2.0ミル未満である、請求項14記載のゴルフボール。

17. 被覆ゴルフボールの製造方法であって、

コア及びカバーを含むゴルフボールを形成する工程；及び

前記カバーの外面の少なくとも一部に下記の工程によって形成されたコーティング組成物層を付着させる工程

を含む、前記方法。

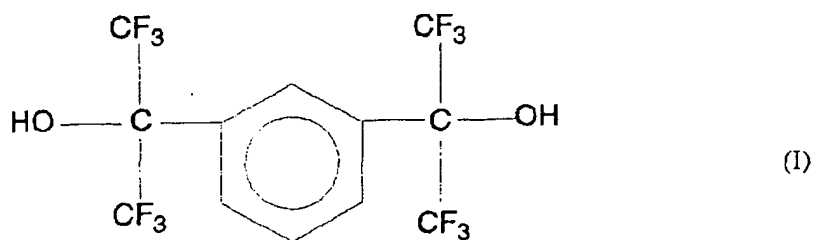
(a) フッ化ポリオールを溶媒に溶解する工程；

(b) 前記ポリオールとポリイソシアネートとを反応させてウレタン反応生成物を形成する工程；及び

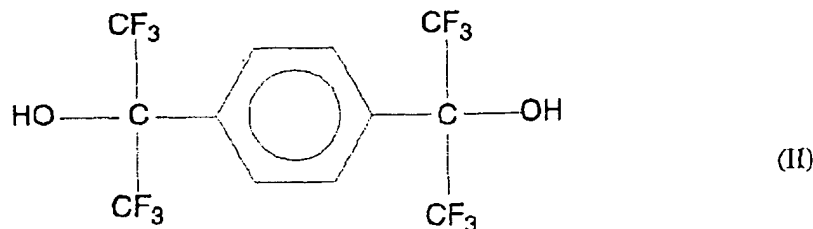
(c) 多数のポリ（テトラフルオロエチレン）粒子を含む粒状材料を上記反応生成物に添加する工程。

18. 少なくとも2種のジオール及び付加的な反応物とを反応させて該フッ化ポリオールを形成する工程を更に含む、請求項17記載の方法。

19. 前記ジオールが下記の化合物からなる群より選ばれる、請求項18記載の方法。



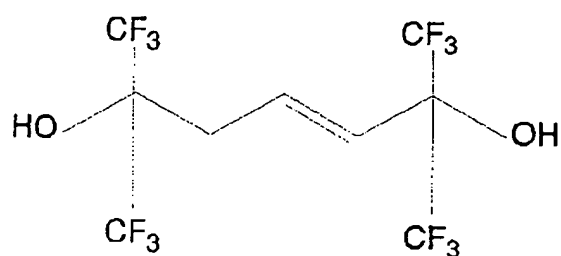
；



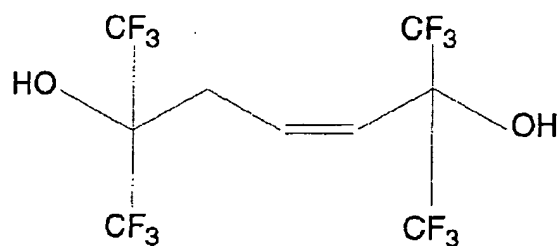
；

(28)

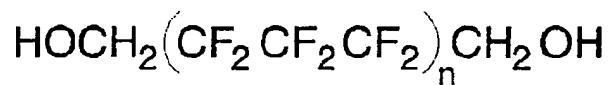
特表平11-512948



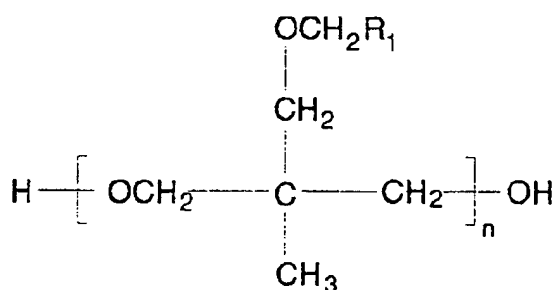
(III)



(IV)



(V)

(式中、 $n \geq 1$)

(VI)

(式中、 $R_1 = \text{C}_{2n+1}$ 及び $n \geq 1$)

20. 下記の工程を更に含む、請求項17記載の方法。

(a) 該反応生成物を溶媒に溶解する工程；及び

(b) 前記ゴルフボール表面上で該コーティング組成物を硬化する工程。

21. 該溶媒がメチルイソブチルケトン、メチルアミルケトン、メチルイソアミルケトン又は酢酸n-ブチルとキシレンの混合物からなる群より選ばれる、請求項17記載の方法。

22. 該ゴルフボールの外面上にプライマー層を付着させる工程及び該プライマー層の少なくとも一部に該コーティング組成物層を付着させる工程を更に含む、請求項17記載の方法。

23. 前記反応生成物が約1:1のOH:NC0官能性比を含む、請求項17記載の方法。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US97/09588

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC(6) : A63B 37/12, 37/14

US CL : 473/374, 377, 378; 427/393.5, 412.1, 412.3; 525/129, 131; 528/70

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

U.S. : 473/374, 377, 378; 427/393.5, 412.1, 412.3; 525/129, 131; 528/70

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5,494,291 A (KENNEDY) 27 February 1996, col. 6 lines 1-7.	1-7,10,12-30
Y	US 5,461,109 A (BLAIR et al) 24 October 1995, claim 1.	1-7,10,12-30
Y	US 5,409,233 A (KENNEDY) 25 April 1995, abstract.	1-7,10,12-30
Y	US 4,477,643 A (KELLER) 16 October 1984, abstract.	1-7,10,12-30
Y	US 2,911,390 A (SMITH) 03 November 1959, examples 1-3.	1-7,10,12-30
Y	GB 2,285,401 A (SUMITOMO RUBBER INDUSTRIES LIMITED) 12 July 1995, claim 1.	1-7,10-12,17-24,26-30

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	* "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
* "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	* "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
* "E" earlier document published on or after the international filing date	* "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, each combination being obvious to a person skilled in the art
* "L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	* "A" document member of the same patent family
* "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
* "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search

14 JULY 1997

Date of mailing of the international search report

08 AUG 1997

Name and mailing address of the ISA/US
Commissioner of Patents and Trademarks
Box PCT
Washington, D.C. 20231

Facsimile No. (703) 305-3230

Authorized officer

DAVID BUTTNER

Telephone No. (703) 308-2351